

10/808,395
~~February 19, 2004~~
July 2, 2004

日本国特許庁 McDermott Will & Emery LLP
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2004年 2月19日
Date of Application:

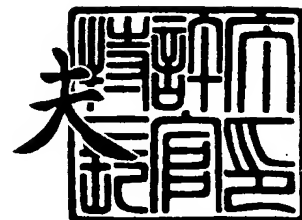
出願番号 特願2004-043598
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP 2004-043598]

出願人 三洋電機株式会社
Applicant(s):

2004年 4月19日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2004-3032921

【書類名】 特許願
【整理番号】 NPA1030089
【提出日】 平成16年 2月19日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 H05B 33/00
G09G 3/30

【発明者】
【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内
【氏名】 矢野 睦

【発明者】
【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内
【氏名】 高谷 和宏

【発明者】
【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内
【氏名】 木本 衛

【特許出願人】
【識別番号】 000001889
【氏名又は名称】 三洋電機株式会社

【代理人】
【識別番号】 100098305
【弁理士】
【氏名又は名称】 福島 祥人
【電話番号】 06-6330-5625

【先の出願に基づく優先権主張】
【出願番号】 特願2003- 91398
【出願日】 平成15年 3月28日

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 032920
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 0006012

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

表面に窒化ニオブ層が形成されたニオブからなる基体を備え、前記窒化ニオブ層表面に酸化ニオブからなる誘電体層が形成されたことを特徴とする固体電解コンデンサ。

【請求項 2】

陽極は、前記基体および前記窒化ニオブ層よりなることを特徴とする請求項 1 記載の固体電解コンデンサ。

【請求項 3】

前記誘電体層は窒素を含有しないことを特徴とする請求項 1 または 2 記載の固体電解コンデンサ。

【請求項 4】

前記窒化ニオブ層が実質的に Nb_2O_5 からなることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の固体電解コンデンサ。

【請求項 5】

前記基体、前記窒化ニオブ層および前記誘電体層の総量に対する窒素の含有量が 0.001 重量%以上 0.2 重量%以下であることを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の固体電解コンデンサ。

【請求項 6】

前記基体、前記窒化ニオブ層および前記誘電体層の総量に対する窒素の含有量が 0.001 重量%以上 0.08 重量%以下であることを特徴とする請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の固体電解コンデンサ。

【請求項 7】

窒化ニオブからなる陽極を備え、

前記陽極表面に酸化ニオブからなる誘電体層が形成されたことを特徴とする固体電解コンデンサ。

【請求項 8】

前記窒化ニオブは、 Nb_2O_5 からなり、前記 X が 0.05 以上 1 以下であることを特徴とする請求項 7 記載の固体電解コンデンサ。

【請求項 9】

前記窒化ニオブは、 Nb_2O_5 からなり、前記 X が 0.05 以上 0.75 以下であることを特徴とする請求項 7 または 8 記載の固体電解コンデンサ。

【請求項 10】

前記陽極は、窒素の組成比が異なる複数種類の窒化ニオブの混合物からなることを特徴とする請求項 7 ～ 9 のいずれかに記載の固体電解コンデンサ。

【請求項 11】

ニオブからなる基体の表面を酸化させることにより酸化ニオブからなる誘電体層を形成し、前記誘電体層が形成された前記基体を窒素雰囲気中で熱処理することにより前記基体と前記誘電体層との間に窒化ニオブ層を形成し、陽極酸化することを特徴とする固体電解コンデンサの製造方法。

【請求項 12】

前記熱処理の温度は 300℃以上 920℃以下であることを特徴とする請求項 11 記載の固体電解コンデンサの製造方法。

【請求項 13】

前記熱処理の温度は 300℃以上 800℃以下であることを特徴とする請求項 11 または 12 記載の固体電解コンデンサの製造方法。

【請求項 14】

窒化ニオブからなる陽極の表面を酸化させることにより酸化ニオブからなる誘電体層を前記陽極の表面に形成することを特徴とする固体電解コンデンサの製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】固体電解コンデンサおよびその製造方法

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、固体電解コンデンサおよびその製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0 0 0 2】

ニオブは従来の固体電解コンデンサの材料であるタンタルに比べて誘電率が約 1.8 倍大きいことから、次世代の高容量固体電解コンデンサの材料として注目されている。

【0 0 0 3】

しかしながら、固体電解コンデンサは、リフロー工程において高熱に晒された場合、酸化ニオブからなる誘電体層中の酸素の一部が陽極に拡散して、誘電体層の厚みが減少する。その結果、誘電体層中で漏れ電流が生じ易くなる。

【0 0 0 4】

固体電解コンデンサの実装時のリフロー工程において酸素拡散による静電容量の変化を抑制するために誘電体であるニオブ酸化物層中にニオブ窒化物領域を形成した固体電解コンデンサが提案されている（特許文献 1 参照）。

【特許文献 1】特開平 1 1 - 3 2 9 9 0 2 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0 0 0 5】

しかしながら、上記のように窒化物が形成された従来の固体電解コンデンサにおいても、漏れ電流を十分に低減することができない。

【0 0 0 6】

本発明の目的は、漏れ電流が低減された固体電解コンデンサおよびその製造方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0 0 0 7】

第 1 の発明に係る固体電解コンデンサは、表面に窒化ニオブ層が形成されたニオブからなる基体を備え、窒素ニオブ層表面に酸化ニオブからなる誘電体層が形成されたものである。

【0 0 0 8】

本発明に係る固体電解コンデンサにおいては、ニオブからなる基体と酸化ニオブからなる誘電体層との間に窒化ニオブ層が存在する。窒化ニオブ層は、化学的に安定かつ耐熱性に優れているため、実装工程で加熱された場合でも、誘電体層の一部の酸素が基体に拡散することを阻止することができる。それにより、酸素の拡散による誘電体層の厚みの減少が防止される。その結果、漏れ電流が低減される。

【0 0 0 9】

陽極は、基体および窒化ニオブ層よりなってもよい。誘電体層は窒素を含有しないことが好ましい。この場合、誘電体層の酸化物の領域と窒化ニオブ層の窒化物の領域とが明確に分離している。それにより、窒化ニオブ層が緻密で均一に形成され、誘電体層の一部の酸素が基体に拡散することを窒化ニオブ層により確実に阻止することができる。したがって、酸素の拡散による誘電体層の厚みの減少が確実に防止され、漏れ電流がさらに低減される。

【0 0 1 0】

窒化ニオブ層が実質的に Nb_2O_5 からなることが好ましい。この場合、誘電体層の一部の酸素が基体に拡散することが窒化ニオブ層中の Nb_2O_5 により確実に阻止される。したがって、酸素の拡散による誘電体層の厚みの減少が確実に防止され、漏れ電流が十分に低減されると思われる。

【0 0 1 1】

基体、窒化ニオブ層および誘電体層の総量に対する窒素の含有量が 0. 0 0 1 重量%以上 0. 2 重量%以下であることが好ましい。この場合、窒化ニオブ層中に $Nb_2 N$ が緻密かつ均一に形成されるので、漏れ電流が十分に低減される。

【0 0 1 2】

中でも、基体、窒化ニオブ層および誘電体層の総量に対する窒素の含有量が 0. 0 0 1 重量%以上 0. 0 8 重量%以下であることがより好ましい。この場合、窒化ニオブ層中に $Nb_2 N$ がより緻密かつ均一に形成されるので、漏れ電流が一層低減される。

【0 0 1 3】

第 2 の発明に係る固体電解コンデンサは、窒化ニオブからなる陽極を備え、陽極表面に酸化ニオブからなる誘電体層が形成されたものである。

【0 0 1 4】

本発明に係る固体電解コンデンサにおいては、陽極が窒化ニオブからなる。窒化ニオブは、化学的に安定かつ耐熱性に優れているため、実装工程で加熱された場合でも、誘電体層の一部の酸素が陽極に拡散することを阻止することができる。それにより、酸素の拡散による誘電体層の厚みの減少が防止される。その結果、漏れ電流が低減される。

【0 0 1 5】

窒化ニオブは $Nb N_x$ からなり、 x が 0. 0 5 以上 1 以下であることが好ましい。 x が 0. 0 5 未満の場合、その窒化ニオブの組成が、金属ニオブの組成に近くなるため実装工程で加熱された場合、誘電体層の一部の酸素が陽極に拡散することを阻止できない。一方、 x が 1 を越えるニオブの窒化物はない。したがって、 x が 0. 0 5 以上であることにより、実装工程で加熱された場合でも、誘電体層の一部の酸素が陽極に拡散することを阻止することができる。

【0 0 1 6】

窒化ニオブは、 $Nb N_x$ からなり、 x が 0. 0 5 以上 0. 7 5 以下であることがより好ましい。この場合、誘電体層の一部の酸素が陽極に拡散することをより確実に阻止することができる。それにより、一層漏れ電流が抑制できる。なお、 x の値は処理時間により変化させることができる。

【0 0 1 7】

陽極は、窒素の組成比が異なる複数種類の窒化ニオブの混合物からなってもよい。この場合にも、誘電体層の一部の酸素が陽極に拡散することを確実に阻止することができる。

【0 0 1 8】

第 3 の発明に係る固体電解コンデンサの製造方法は、ニオブからなる基体の表面を酸化させることにより酸化ニオブからなる誘電体層を形成し、誘電体層が形成された基体を窒素雰囲気中で熱処理することにより基体と誘電体層との間に窒化ニオブ層を形成し、陽極酸化するものである。

【0 0 1 9】

本発明に係る固体電解コンデンサの製造方法によれば、ニオブからなる基体と酸化ニオブからなる誘電体層との間に窒化ニオブ層が形成される。窒化ニオブ層は、化学的に安定かつ耐熱性に優れているため、実装工程で加熱された場合でも、誘電体層の一部の酸素が基体に拡散することを阻止することができる。それにより、酸素の拡散による誘電体層の厚みの減少が防止される。その結果、漏れ電流が低減される。

【0 0 2 0】

熱処理の温度は 3 0 0 °C 以上 9 2 0 °C 以下であることが好ましい。この場合、窒化ニオブ層中に $Nb_2 N$ が緻密かつ均一に形成されるので、漏れ電流が十分に低減される。

【0 0 2 1】

中でも、熱処理の温度は 3 0 0 °C 以上 8 0 0 °C 以下であることがより好ましい。この場合、窒化ニオブ層中に $Nb_2 N$ がより緻密かつ均一に形成されるので、漏れ電流が一層低減される。

【0 0 2 2】

第 4 の発明に係る固体電解コンデンサの製造方法は、窒化ニオブからなる陽極の表面を

酸化させることにより酸化ニオブからなる誘電体層を陽極の表面に形成するものである。

【0023】

本発明に係る固体電解コンデンサの製造方法によれば、窒化ニオブからなる陽極の表面を酸化させることにより陽極の表面に誘電体層が形成される。

【0024】

窒化ニオブは化学的に安定かつ耐熱性に優れているため、誘電体層の一部の酸素が陽極に拡散することを阻止することができる。それにより、酸素の拡散による誘電体層の厚みの減少が防止される。その結果、漏れ電流が低減される。

【発明の効果】

【0025】

本発明によれば、誘電体層の一部の酸素が拡散することを阻止でき、誘電体層の厚み減少を防止できるので、固体電解コンデンサの漏れ電流を低減することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0026】

以下、本発明を実施の形態に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は下記実施の形態に何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能なものである。

【0027】

(第1の実施の形態)

図1は本発明の第1の実施の形態に係る固体電解コンデンサの構造図である。

【0028】

図1に示すように、固体電解コンデンサ100においては、陽極1の表面に、誘電体層2、導電性高分子層3、カーボン層4および銀ペイント層5が順に形成されている。陽極1は、ニオブからなる基体(以下、ニオブ基体と呼ぶ。)1aおよび Nb_2O_5 からなる窒化物層1bにより形成される。

【0029】

銀ペイント層5には、導電性接着剤6を介して陰極端子8が接続され、ニオブ基体1aに陽極端子7が接続されている。陽極端子7および陰極端子8の端部が外部に引き出されるようにモールド外装樹脂9が形成されている。

【0030】

ニオブ基体1aは、ニオブ粒子の多孔質焼結体からなる。ニオブ粒子の多孔質焼結体は大きな表面積を有するため、大容量化が可能となる。誘電体層2は絶縁性の高い酸化ニオブ(Nb_2O_5)からなる。

【0031】

導電性高分子層3は、ポリピロール、ポリチオフェン等の導電性高分子からなる。なお、本実施の形態では、電解質として導電性高分子層3を用いているが、これに限定されず、電解質として二酸化マンガン等の他の材料を用いてもよい。カーボン層4はカーボンペーストからなり、銀ペイント層5は、銀粒子、保護コロイドおよび有機溶媒を混合することによる銀ペーストからなる。

【0032】

次に、本発明の実施の形態に係る固体電解コンデンサ100の製造方法について説明する。

【0033】

まず、ニオブ粒子の粉体を焼結させることにより多孔質焼結体からなるニオブ基体1aを形成する。この場合、ニオブ粒子間が溶着する。

【0034】

次に、ニオブ基体1aをリン酸水溶液中で酸化させることにより、ニオブ基体1aの表面に酸化ニオブ(Nb_2O_5)からなる誘電体層2を形成する。

【0035】

次いで、誘電体層2が形成されたニオブ基体1aを窒素雰囲気中で加熱する。それによ

り、誘電体層 2 が還元され、ニオブ基体 1 a 内に窒素が拡散される。その結果、ニオブ基体 1 a の表面に窒化ニオブ層 1 b が形成される。その後、窒化ニオブ層 1 b が形成されたニオブ基体 1 a をリン酸水溶液中で再び酸化させる。

【0036】

続いて、電解重合または気相重合等の方法によりポリピロールまたはポリチオフェン等の導電性高分子からなる導電性高分子層 3 で誘電体層 2 の表面を被覆する。この場合、導電性高分子層 3 が多孔質焼結体の表面の誘電体層 2 の隙間を埋めるように誘電体層 2 の表面に形成される。

【0037】

その後、導電性高分子層 3 上にカーボンペーストを塗布することにより、導電性高分子層 3 上にカーボン層 4 を形成する。さらに、カーボン層 4 上に銀ペーストを塗布し、所定の温度で乾燥させることによりカーボン層 4 上に銀ペイント層 5 を形成する。銀ペイント層 5 に導電性接着剤 6 を介して陰極端子 8 を接続する。また、ニオブ基体 1 a に陽極端子 7 を接続する。

【0038】

その後、陽極端子 7 および陰極端子 8 の端部が外部に引き出されるようにモールド外装樹脂 9 を形成する。以上の方法により、固体電解コンデンサ 100 が作製される。

【0039】

第 1 の実施の形態の固体電解コンデンサ 100 においては、ニオブ基体 1 a と誘電体層 2 との間に窒化ニオブ層 1 b が形成される。窒化ニオブ層 1 b は、化学的に安定しておりかつ耐熱性に優れているため、リフロー工程等の熱処理においても、誘電体層 2 の一部の酸素がニオブ基体 1 a に拡散することを阻止することができる。したがって、誘電体層 2 の厚みが減少せず、漏れ電流が低減される。

【0040】

なお、本実施の形態では、固体電解コンデンサのニオブ基体 1 a として、ニオブの多孔質焼結体を用いたが、これに限定されるものではなく、例えば、ニオブ箔を用いてもよい。

【0041】

(第 2 の実施の形態)

図 2 は第 2 の実施の形態に係る固体電解コンデンサの構造図である。

【0042】

図 2 に示す固体電解コンデンサ 100 a が図 1 に示す固体電解コンデンサ 100 と異なるのは以下の点である。陽極 1 は、窒化ニオブにより形成される。陽極 1 の表面に酸化ニオブ (Nb_2O_5) からなる誘電体層 2 を形成する。

【0043】

次に、第 2 の実施の形態に係る固体電解コンデンサ 100 a の製造方法について説明する。

【0044】

まず、ニオブ粒子の粉体を窒素雰囲気中で加熱する。その加熱したニオブ粒子の粉体を焼結させることにより多孔質焼結体からなる陽極 1 を形成する。この場合、ニオブ粒子間が溶着する。

【0045】

次に、陽極 1 をリン酸水溶液中で酸化させることにより、陽極 1 の表面に酸化ニオブ (Nb_2O_5) からなる誘電体層 2 を形成する。

【0046】

続いて、電解重合または気相重合等の方法によりポリピロールまたはポリチオフェン等の導電性高分子からなる導電性高分子層 3 で誘電体層 2 の表面を被覆する。この場合、導電性高分子層 3 が多孔質焼結体の表面の誘電体層 2 の隙間を埋めるように誘電体層 2 の表面に形成される。

【0047】

その後、導電性高分子層 3 上にカーボンペーストを塗布することにより、導電性高分子層 3 上にカーボン層 4 を形成する。さらに、カーボン層 4 上に銀ペーストを塗布し、所定の温度で乾燥させることによりカーボン層 4 上に銀ペイント層 5 を形成する。銀ペイント層 5 に導電性接着剤 6 を介して陰極端子 8 を接続する。また、陽極 1 に陽極端子 7 を接続する。

【0 0 4 8】

その後、陽極端子 7 および陰極端子 8 の端部が外部に引き出されるようにモールド外装樹脂 9 を形成する。以上の方法により、固体電解コンデンサ 1 0 0 a が作製される。

【0 0 4 9】

第 2 の実施の形態の固体電解コンデンサ 1 0 0 a においては、陽極 1 が窒化ニオブよりなる。窒化ニオブは、化学的に安定しておりかつ耐熱性に優れているため、リフロー工程等の熱処理においても、誘電体層 2 の一部の酸素が陽極 1 に拡散することを阻止することができる。したがって、誘電体層 2 の厚みが減少せず、漏れ電流が低減される。

【実施例】

【0 0 5 0】

以下の実施例 1 ～ 1 5 においては、上記第 1 の実施の形態に基づいて固体電解コンデンサを作製し、評価を行い、実施例 1 6 ～ 2 6 においては、上記第 2 の実施の形態に基づいて固体電解コンデンサを作製し、評価を行った。

【0 0 5 1】

(実施例 1)

実施例 1 では、次の方法で図 3 に示す固体電解コンデンサを作製した。

【0 0 5 2】

(酸化ステップ 1)

まず、ニオブ基体 1 a として厚さ 0. 1 mm のニオブ箔を用いた。そのニオブ基体 1 a を 6 0 ℃ に保持した 0. 5 重量 % のリン酸水溶液中において 4 5 V の定電圧で 3 0 分間酸化させ、ニオブ基体 1 a の表面に酸化ニオブからなる誘電体層 2 を形成した。

【0 0 5 3】

(窒化ステップ)

次に、誘電体層 2 が形成されたニオブ基体 1 a を 0. 1 気圧の窒素雰囲気中で 6 0 0 ℃ に保持した電気炉中に 5 分間放置した。それにより、ニオブ基体 1 a と誘電体層 2 との間に窒化ニオブ層 1 b が形成される。

【0 0 5 4】

(酸化ステップ 2)

続いて、ニオブ基体 1 a を 6 0 ℃ に保持した 0. 5 重量 % のリン酸水溶液中で再び酸化させた。このようにして、実施例 1 のコンデンサを作製した。

【0 0 5 5】

(比較例 1)

比較例 1 では、実施例 1 で用いたニオブ基体 1 a と同一の厚さ 0. 1 mm のニオブ箔からなるニオブ基体を用い、実施例 1 の酸化ステップ 1 のみを行った。このようにして、比較例 1 のコンデンサを作製した。すなわち、比較例 1 のコンデンサは、窒化ニオブ層を有さない。

【0 0 5 6】

(比較例 2)

比較例 2 では、次の方法でコンデンサを作製した。

【0 0 5 7】

(窒化ステップ)

実施例 1 で用いたニオブ基体 1 a と同一の厚さ 0. 1 mm のニオブ箔からなるニオブ基体を窒素雰囲気中で 6 0 0 ℃ の温度で 5 分間熱処理し、ニオブ基体の表面に窒化ニオブ層を形成した。

【0 0 5 8】

(酸化ステップ)

次に、そのニオブ基体を 60℃ に保持した 0.5 重量% のリン酸水溶液中において 45 V の定電圧で 30 分間酸化させ、ニオブ基体の表面に酸化ニオブからなる誘電体層を形成した。このようにして、比較例 2 のコンデンサを作製した。

【0059】

この方法によると、酸化ニオブからなる誘電体層中に窒化ニオブが形成されるとされている（特許文献 1 参照）。

【0060】**(評価)**

まず、実施例 1 のコンデンサの窒素の濃度を熱伝導度法（JIS G 1201）により定量分析した。その結果、実施例 1 のコンデンサには、0.02 重量% の窒素が含有されていた。

【0061】

続いて、粉末 X 線回折を用いて実施例 1 のコンデンサの同定を行った結果、ニオブおよび Nb₂ N の回折パターンが認められた。また、同様にして比較例 2 のコンデンサの同定を行った結果、ニオブおよび Nb₂ N の回折パターンが認められた。

【0062】

次に、実施例 1 および比較例 1, 2 のコンデンサについて、ESCA（Electron Spectroscopy for Chemical Analysis）にてニオブ、酸素および窒素の分布状態を確認し、漏れ電流を測定した。

【0063】

図 4、図 5 および図 6 はそれぞれ実施例 1、比較例 1 および比較例 2 のコンデンサについての ESCA による測定結果を示す図である。図 4、図 5 および図 6 において、縦軸はコンデンサ中の元素の含有量を示し、横軸はスパッタ時間を示す。スパッタ時間は、コンデンサの厚み方向の位置に対応する。

【0064】

図 4 に示すように、実施例 1 のコンデンサの誘電体層 2 は、酸素およびニオブを含有し、窒素を含有しない。一方、窒化ニオブ層 1b は、ニオブおよび窒素を含有し、酸素を含有しない。このように、実施例 1 のコンデンサでは、酸化ニオブからなる誘電体層 2 と窒化ニオブ層 1b とが明確に分離されている。

【0065】

図 5 に示すように、比較例 1 のコンデンサの誘電体層は、酸素およびニオブを含有し、窒化ニオブ層は存在していない。すなわち、誘電体層がニオブ基体の表面に直接形成されている。

【0066】

図 6 に示すように、比較例 2 のコンデンサの誘電体層は、酸素、窒素およびニオブを含有している。表面から内側に酸素の含有量が減少し、窒素の含有量が増加する。すなわち、比較例 2 のコンデンサでは、酸素と窒素とが共存する領域が存在し、酸化ニオブと窒化ニオブとが混在している。

【0067】

次に、実施例 1 および比較例 1, 2 のコンデンサの熱処理後の漏れ電流を測定した。図 7 は、実施例 1 のコンデンサの漏れ電流の測定方法を示す模式図である。

【0068】

まず、実施例 1 のコンデンサを 300℃ で 30 分間熱処理を施した。

【0069】

続いて、図 7 に示すように、容器 42 中に 60℃ に保持した 0.5 重量% のリン酸水溶液 40 を貯え、そのリン酸水溶液 40 中に熱処理を施した実施例 1 のコンデンサを浸漬した。この状態で 10 V の定電圧を印加し、20 秒後の漏れ電流を測定した。

【0070】

比較例 1, 2 のコンデンサについても、同様の方法で、熱処理後の漏れ電流を測定した

。それらの測定結果を表 1 に示す。なお、表 1 においては、実施例 1 および比較例 1, 2 のコンデンサの漏れ電流の測定結果を実施例 1 の測定結果を 100 として規格化し、規格化した漏れ電流の値を示している。

【0071】

【表 1】

	漏れ電流
実施例 1	100
比較例 1	1000
比較例 2	600

【0072】

表 1 に示すように、比較例 1 のコンデンサは、実施例 1 のコンデンサの 10 倍の漏れ電流を生じる。また、比較例 2 のコンデンサは、実施例 1 のコンデンサの 6 倍の漏れ電流を生じる。以上のことから、実施例 1 のコンデンサでは、ニオブ基体 1a と誘電体層 2 との間に形成された窒化ニオブ層 1b により漏れ電流が低減されることがわかる。

【0073】

(実施例 2～15)

次に、実施例 2～15 においては、窒素の含有量と漏れ電流との相関性についての検証を行った。

【0074】

ここで、実施例 2～15 においては、実施例 1 のコンデンサの作製工程における窒化ステップの処理温度を 120℃～1000℃まで変化させ、コンデンサを作製した。実施例 2～15 における窒化ステップの処理温度は、それぞれ、120℃、200℃、250℃、300℃、600℃、700℃、800℃、850℃、870℃、900℃、920℃、940℃、970℃および 1000℃である。他の作製条件は実施例 1 と同様である。なお、実施例 6 のコンデンサは、実施例 1 で作製したコンデンサと同じである。

【0075】

(評価)

実施例 2～15 のコンデンサについて窒素含有量、漏れ電流および粉末 X 線回折により同定された化合物を表 2 に表す。

【0076】

なお、表 2 においても、表 1 と同様に、実施例 2～15 のコンデンサの漏れ電流の測定結果を実施例 1 のコンデンサの漏れ電流の測定結果を 100 として規格化し、規格化した漏れ電流の値を示している。

【0077】

【表 2】

	漏れ 電流	処理 温度 (℃)	窒素 含有量 (重量%)	同定された 化合物
実施例 2	450	120	0.0005	Nb
実施例 3	350	200	0.00075	Nb
実施例 4	300	250	0.00085	Nb、Nb ₂ N
実施例 5	120	300	0.001	Nb、Nb ₂ N
実施例 6	100	600	0.02	Nb、Nb ₂ N
実施例 7	105	700	0.05	Nb、Nb ₂ N
実施例 8	110	800	0.08	Nb、Nb ₂ N
実施例 9	170	850	0.09	Nb、Nb ₂ N
実施例 10	180	870	0.12	Nb、Nb ₂ N
実施例 11	195	900	0.17	Nb、Nb ₂ N
実施例 12	200	920	0.20	Nb、Nb ₂ N
実施例 13	400	940	0.22	Nb、Nb ₂ N、NbN
実施例 14	450	970	0.25	Nb、Nb ₂ N、NbN
実施例 15	550	1000	0.45	Nb、Nb ₂ N、NbN

【0078】

表 2 に示すように、処理温度の上昇に伴って窒素含有量が増加している。したがって、処理温度を調整することにより窒素含有量を制御することができる。

【0079】

窒素含有量が 0.001 重量% から 0.20 重量% の範囲で漏れ電流が十分に減少している。また、窒素含有量が 0.001 重量% から 0.08 重量% の範囲で漏れ電流が著しく減少している。

【0080】

したがって、窒素含有量が 0.001 重量% 以上 0.20 重量% 以下であることが好ましく、窒素含有量が 0.001 重量% 以上 0.08 重量% 以下であることがより好ましい。また、処理温度は、300℃ 以上 920℃ 以下であることが好ましく、処理温度は、300℃ 以上 800℃ 以下であることがより好ましい。

【0081】

また、窒素含有量が 0.00085 重量% から 0.20 重量% の範囲では、Nb および Nb₂N が検出された。一方、窒素含有量が 0.22 重量% 以上の場合には、Nb、Nb₂N および NbN が検出された。

【0082】

したがって、窒化ニオブ層 1b が Nb₂N からなる場合に漏れ電流が低減され、窒化ニオブ層 1b が NbN を含む場合には、漏れ電流の低減効果が小さいことがわかる。これは、Nb₂N が NbN に比べて耐熱性に優れるため、誘電体層 2 中の酸素がニオブ基体 1a に拡散することを十分に阻止することができるためであると推察される。

【0083】

(実施例 16)

次に、実施例 16 では、次の方法で図 2 に示した固体電解コンデンサを作製した。

【0084】

(ニオブ粉末の作製ステップ)

まず、平均粒径 1 μm のニオブ粉末を 0.1 気圧の窒素雰囲気中において 1000℃ で 1 時間熱処理した。

【0085】

(窒化ニオブの作製ステップ)

次に、熱処理されたニオブ粉末を焼結させることにより窒化ニオブからなる陽極 1 を形成した。

【0086】

(酸化ステップ)

続いて、陽極 1 を 6 0 °C に保持した 0 . 5 重量 % のリン酸水溶液中において 1 0 V の定電圧で 1 0 時間酸化させ、陽極 1 の表面に酸化ニオブからなる誘電体層 2 を形成した。

【0087】

(固体電解コンデンサの作製ステップ)

次に、電解重合によりポリピロールからなる導電性高分子層 3 を誘電体層 2 の表面に被膜した。この場合、導電性高分子層 3 が多孔質焼結体の表面の誘電体層 2 の隙間を埋めるように誘電体層 2 の表面に形成された。その後、導電性高分子層 3 上にカーボンペーストを塗布することにより、導電性高分子層 3 上にカーボン層 4 を形成した。さらに、カーボン層 4 上に銀ペーストを塗布し、乾燥させることにより銀ペイント層 5 を形成した。銀ペイント層 5 に導電性接着剤 6 を介して陰極端子 8 を接続した。また、陽極 1 に陽極端子 7 を接続する。以上の方法により図 2 の固体電解コンデンサ 1 0 0 a を作製した。

【0088】

(比較例 3)

比較例 3 では、次の方法で固体電解コンデンサを作製した。

【0089】

比較例 3 では、平均粒径 1 μ m のニオブ粉末を窒素雰囲気中の熱処理を行わずに焼結させることにより陽極を形成した。その後、実施例 1 6 と同様に酸化ステップおよび固体電解コンデンサの作製ステップを行い、固体電解コンデンサを作製した。

【0090】

(比較例 4)

比較例 4 では、次の方法で固体電解コンデンサを作製した。

【0091】

比較例 4 では、平均粒径 1 μ m のニオブ粉末を窒素雰囲気中の熱処理を行わずに焼結させることにより陽極を形成した。その後、陽極を 3 0 0 °C で窒素圧力 3 0 0 T o r r の雰囲気下に 5 分間保持し、実施例 1 6 と同様に酸化ステップおよび固体電解コンデンサの作製ステップを行い、固体電解コンデンサを作製した。

【0092】

(評価)

まず、実施例 1 6 において熱処理されたニオブ粉末の熱処理前後の重量変化から生成物の組成比を算出する。窒素含有量は、熱処理前後のニオブ粉末の重量変化量に相当する。また、生成物の組成比は、熱処理前のニオブ粉末の重量をニオブの原子量で除算したものと、窒素含有量を窒素の原子量で除算したものの比によって表される。

【0093】

窒素含有量 = 熱処理後のニオブ粉末の重量 - 熱処理前のニオブ粉末の重量 \cdots (1)

【0094】

生成物の組成比 = (熱処理前のニオブ粉末の重量 \div ニオブの原子量) : (窒素含有量 \div 窒素の原子量) \cdots (2)

【0095】

上式 (1) および (2) より実施例 1 6 における熱処理されたニオブ粉末 (NbN_x) の組成比 X は、 $X = 0.2$ であった。

【0096】

また、ニオブ粉末の粒子断面を電子エネルギー損失分光法 (EELS 法) により分析した結果、粒子内部に均一に窒素が分布していることが確認された。

【0097】

また、比較例 4 におけるニオブ粉末の粒子断面を電子エネルギー損失分光法 (EELS 法) により分析した結果、粒子表面にのみ窒素が分布していることが確認された。

【0098】

続いて、実施例 16、比較例 3 および比較例 4 の固体電解コンデンサについて、熱処理後の漏れ電流を測定した。それらの測定結果を表 3 に示す。なお、漏れ電流としては、実施例 16、比較例 3 および比較例 4 の固体電解コンデンサを 10 分間 250℃で熱処理した後、5V の電圧を印加して 20 秒後の電流を測定した。なお、比較例 3 の漏れ電流の測定結果を 100 として規格化し、規格化した漏れ電流の値を示している。

【0099】

【表 3】

	漏れ電流
実施例 16	50
実施例 3	100
比較例 4	90

【0100】

表 3 に示すように、比較例 3 の固体電解コンデンサでは、実施例 16 の固体電解コンデンサの 2 倍の漏れ電流を生じた。また、比較例 4 の固体電解コンデンサでは、実施例 16 の固体電解コンデンサの 1.8 倍の漏れ電流を生じた。

【0101】

以上のことから、陽極 1 として窒化ニオブを用いた実施例 16 の固体電解コンデンサでは、誘電体層 2 の一部の酸素が陽極 1 に拡散することが阻止され、酸素の拡散による誘電体層 2 の厚みの減少が防止されたことがわかる。

【0102】

(実施例 17~25)

次に、実施例 17~25 においては、実施例 16 のニオブ粉末の作製ステップにおける熱処理時間を 5 分~4 時間まで変化させ、それぞれ固体電解コンデンサを作製した。実施例 17~25 における熱処理時間は、それぞれ、5 分間、30 分間、45 分間、2 時間、2.5 時間、3 時間、3.5 時間および 4 時間である。他の作製条件は実施例 16 と同様である。

【0103】

(実施例 26)

実施例 26 においては、実施例 16 において熱処理されたニオブ粉末と実施例 20 において熱処理されたニオブ粉末 ($X=0.5$) とを 1:1 で混合したものを用いた。その他の点は、実施例 16 と同様にして、固体電解コンデンサを作製した。

【0104】

(評価)

実施例 17~25 において熱処理されたニオブ粉末 (NbN_x) の組成比 X は、それぞれ 0.025、0.05、0.1、0.2、0.50、0.65、0.75、0.9 および 1 であった。

【0105】

また、実施例 17~26 において熱処理されたニオブ粉末 (NbN_x) の粒子断面を電子エネルギー損失分光法 (EELS 法) により分析した結果、粒子内部に均一に窒素が分布していることが確認された。

【0106】

以下、実施例 17~26 の固体電解コンデンサについても、熱処理後の漏れ電流を測定した。それらの測定結果を表 4 に示す。なお、実施例 1 の漏れ電流の測定結果を 100 として規格化し、規格化した漏れ電流を示している。

【0107】

【表 4】

	組成比 (X) の値	漏れ電流
実施例17	0.025	170
実施例18	0.05	110
実施例19	0.1	105
実施例20	0.2	100
実施例21	0.5	96
実施例22	0.65	110
実施例23	0.75	115
実施例24	0.90	150
実施例25	1.0	160
実施例26	実施例20と実施例21と を 1 : 1 で混合	98

【0108】

表 4 に示すように、ニオブ粉末 (NbN_x) の組成比 X が 0.05 ~ 1.0 のニオブ粉末を用いることにより漏れ電流を抑制することができる。また、ニオブ粉末 (NbN_x) の組成比 X が 0.05 ~ 0.75 のニオブ粉末を用いることによりさらに漏れ電流を抑制することができる。

【0109】

また、ニオブ粉末 (NbN_x) の組成比 X が 0.05 ~ 1.0 内の異なる複数種類の混合物を陽極 1 として用いた場合でも同様の効果を得ることができることがわかった。

【産業上の利用可能性】

【0110】

本発明は、漏れ電流が低減された固体電解コンデンサおよびその製造方法に関するものである。

【図面の簡単な説明】

【0111】

【図 1】 本発明の第 1 の実施の形態に係る固体電解コンデンサの構造図である。

【図 2】 第 2 の実施の形態に係る固体電解コンデンサの構造図である。

【図 3】 実施例 1 のコンデンサの陽極および誘電体の断面図である。

【図 4】 実施例 1 のコンデンサについての ESCA による測定結果を示す図である。

【図 5】 比較例 1 のコンデンサについての ESCA による測定結果を示す図である。

【図 6】 比較例 2 のコンデンサについての ESCA による測定結果を示す図である。

【図 7】 実施例 1 のコンデンサの漏れ電流の測定方法を示す模式図である。

【符号の説明】

【0112】

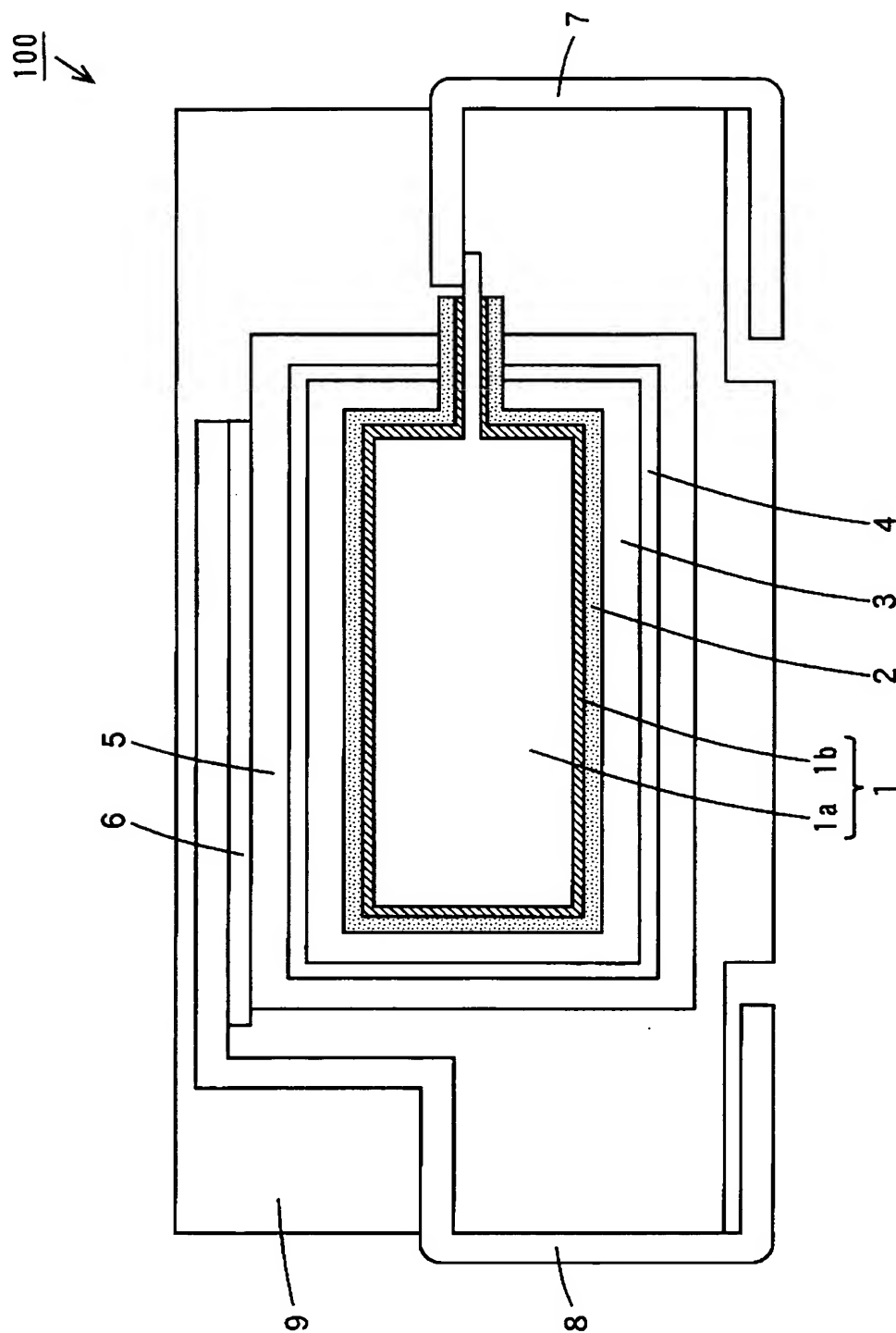
- 1 陽極
- 1 a ニオブ基体
- 1 b 窒化ニオブ層
- 2 誘電体層
- 3 導電性高分子層
- 4 カーボン層
- 5 銀ペイント層
- 6 導電性接着剤
- 7 陽極端子
- 8 陰極端子
- 9 モールド外装樹脂

4 0 リン酸水溶液

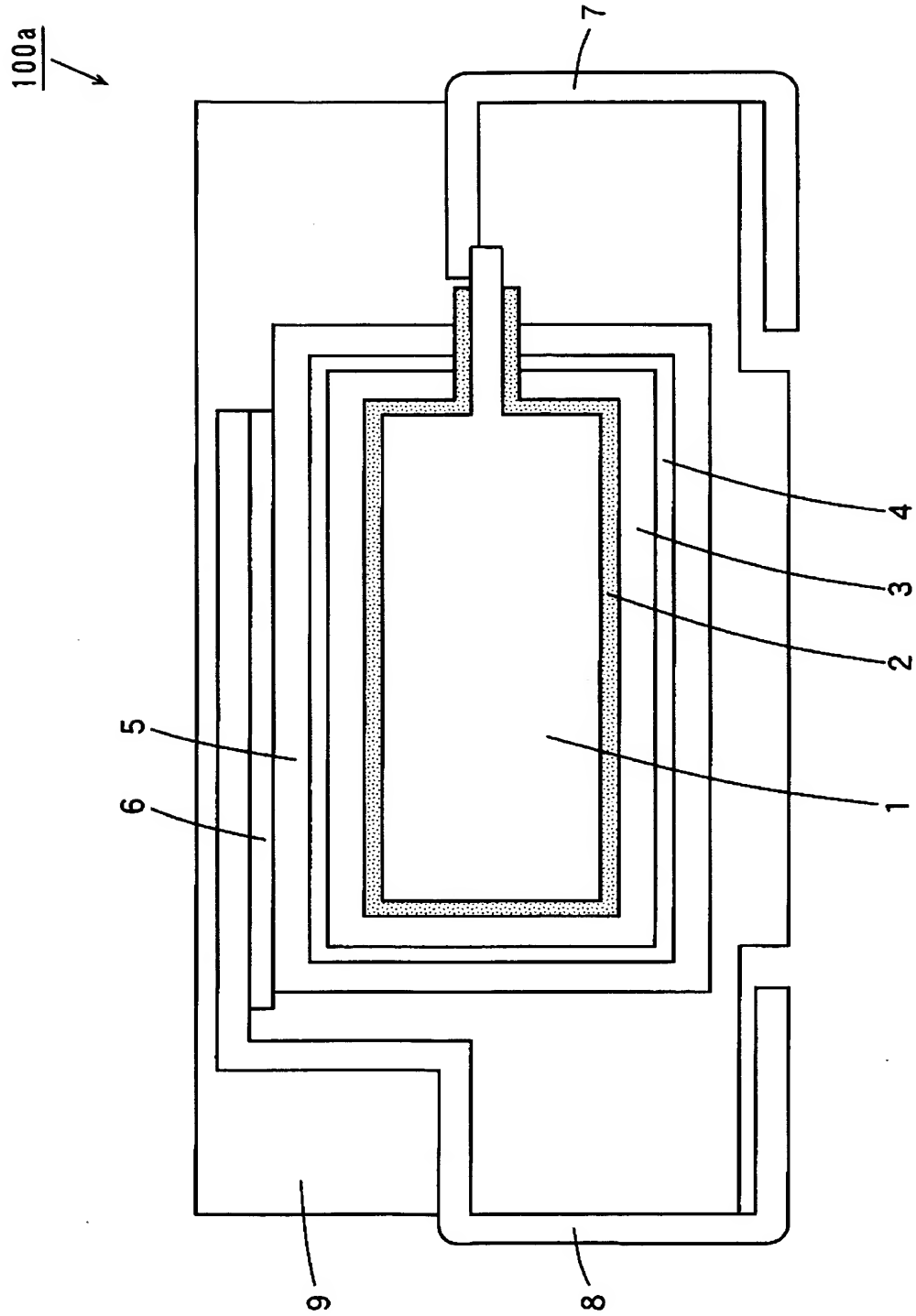
4 2 容器

1 0 0 固体電解コンデンサ

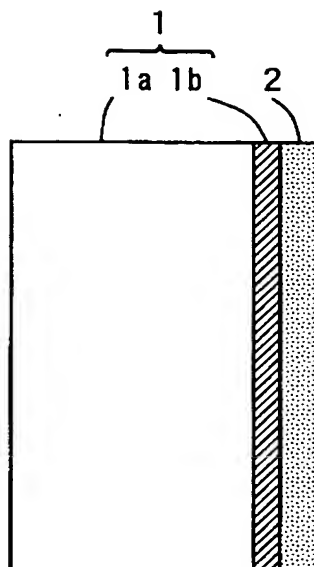
【書類名】 図面
【図 1】



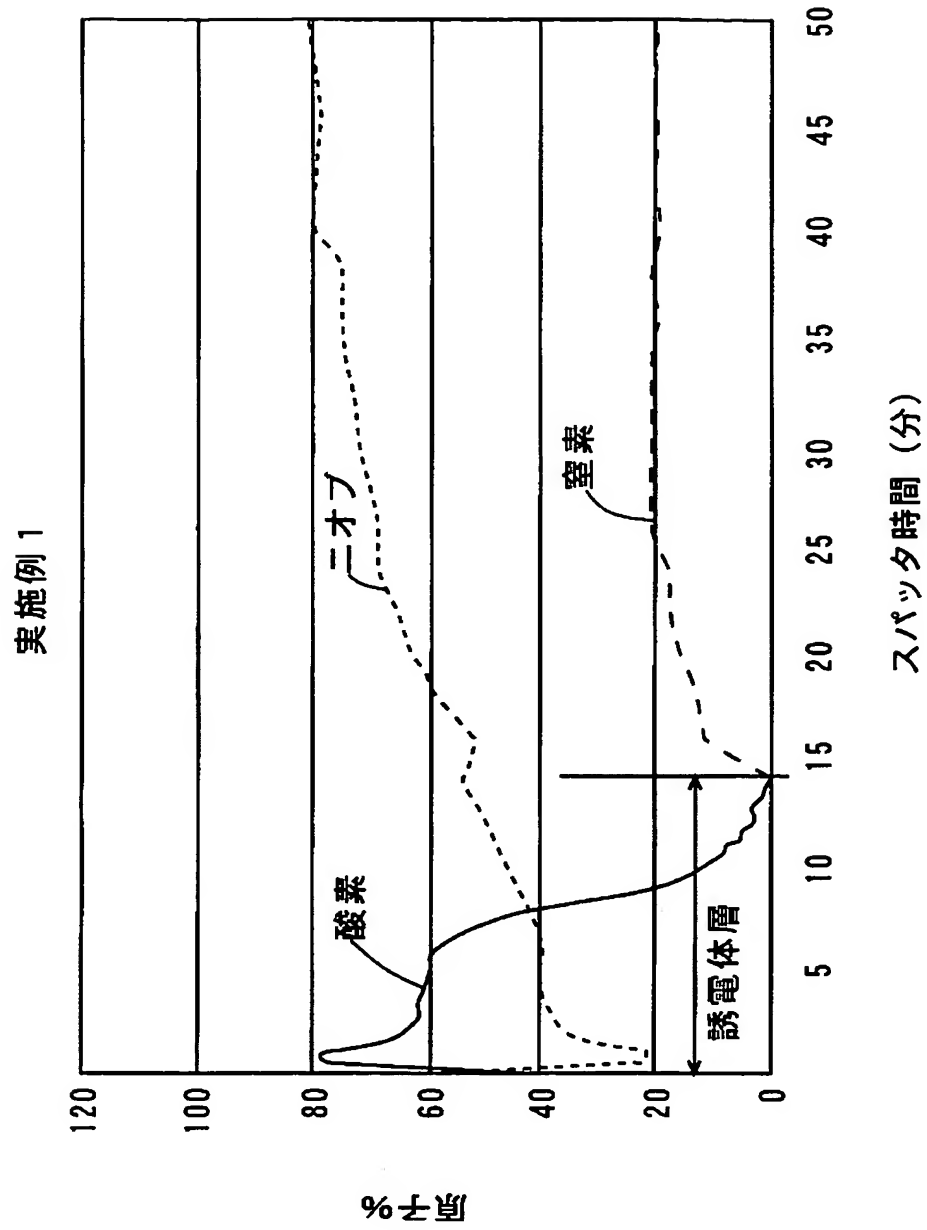
【図 2】



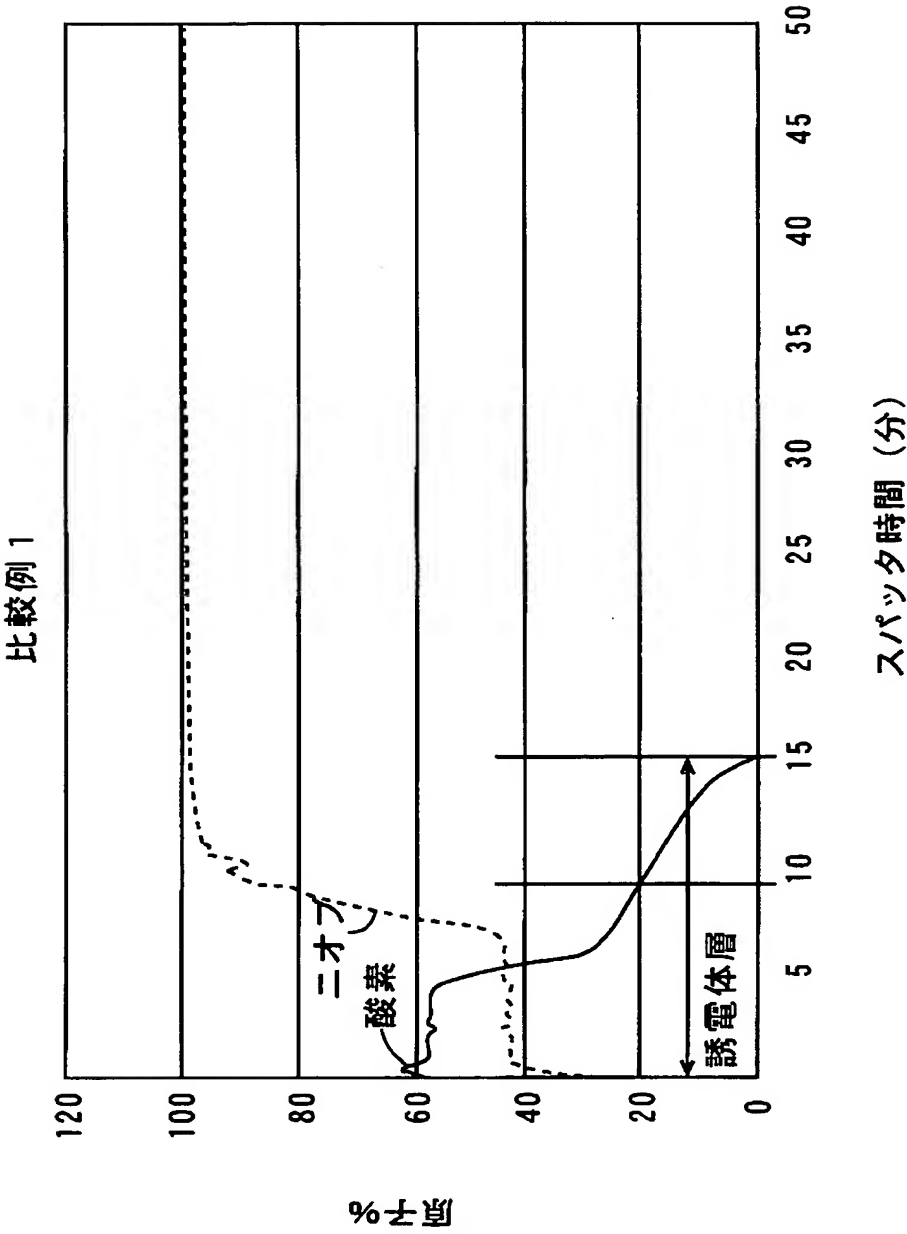
【図 3】



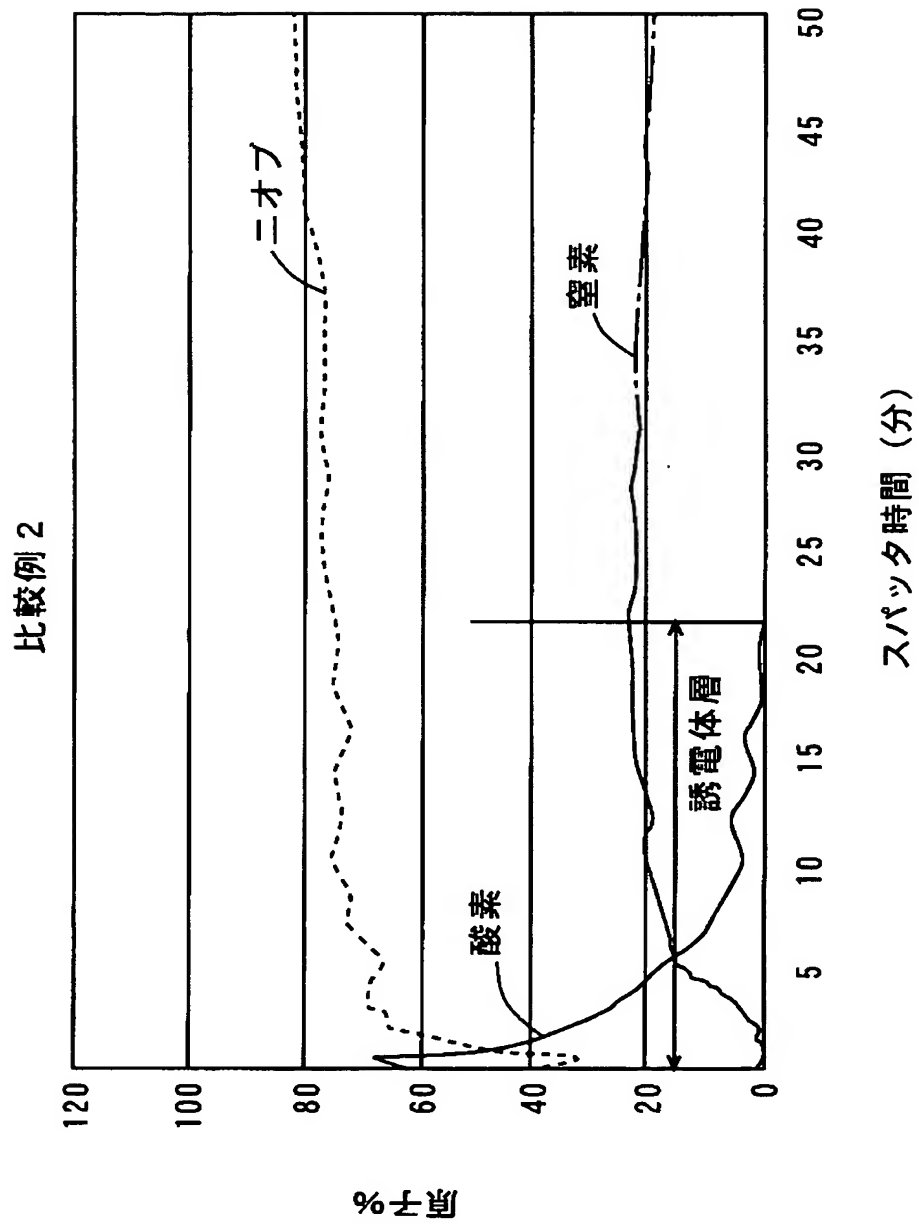
【図 4】



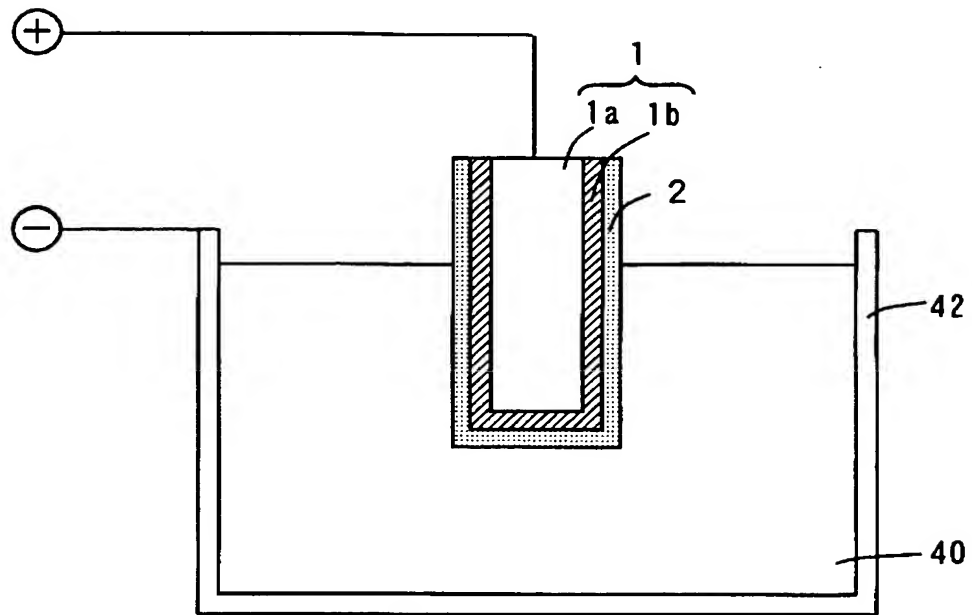
【図 5】



【図 6】



【図 7】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 漏れ電流が低減された固体電解コンデンサおよびその製造方法を提供することである。

【解決手段】 固体電解コンデンサ 100 は、ニオブ基体 1 a と窒化ニオブ層 1 b からなる陽極 1 において、窒化ニオブ層 1 b の表面に酸化ニオブからなる誘電体層 2 が形成されたものである。この固体電解コンデンサ 100 では、ニオブ基体 1 a、窒化ニオブ層 1 b および誘電体層 2 の総量に対する窒素の含有量が 0.001 重量%以上 0.2 重量%以下であることが好ましい。また、他の固体電解コンデンサは、窒素雰囲気中において熱処理されたニオブ粉末を焼結することにより陽極を形成する。この陽極の表面に酸化ニオブからなる誘電体層が形成される。この固体電解コンデンサでは、ニオブ粉末 (Nb N_x) の組成比 x が 0.05 以上 1.0 以下であることが好ましい。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 4 - 0 4 3 5 9 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 1 8 8 9]

1. 変更年月日 1 9 9 3 年 1 0 月 2 0 日

[変更理由] 住所変更

住 所 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号

氏 名 三洋電機株式会社